

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

jc903 U.S. PTO  
09/021683  
03/30/01

In re application of :

Lilia HEIDER et al.

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Serial No.: TO BE ASSIGNED :

Examiner: TO BE ASSIGNED

Filed: March 30, 2001 :

For: ACTIVE POSITIVE-ELECTRODE MATERIAL IN ELECTROCHEMICAL  
CELLS, AND PROCESS FOR THE PRODUCTION OF THESE MATERIALS

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT(S)

HF

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

SIR:

Submitted herewith is a certified copy of German application No.100 16 024.7, filed  
March 31, 2000, priority of which is claimed under 35 U.S.C. §119.

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

Respectfully submitted,

  
James E. Ruland

Registration No.37,432

Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.

Arlington Courthouse Plaza I

2200 Clarendon Boulevard, Suite 1400

Arlington, VA 22201

(703) 812-5338

Internet address: ruland@mwzb.com

Filed: March 30, 2001

JER/lvb

K:\PAT\Merck\2219\priority doc 3-30-01.wpd

MERCK 2219

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



1c903 U.S. PTO

09/821683



03/30/01

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

100 16 024.7

**Anmeldetag:**

31. März 2000

**Anmelder/Inhaber:**

Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

**Bezeichnung:**

Aktive Anodenmaterial in elektrochemischen Zellen  
und Verfahren zu deren Herstellung

**IPC:**

H 01 M, C 25 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 21. Dezember 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Nieder:

**Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung**

**64271 D a r m s t a d t**

**Aktives Anodenmaterial in elektrochemischen  
Zellen und Verfahren zu deren Herstellung**

## Aktives Anodenmaterial in elektrochemischen Zellen und Verfahren zur Herstellung dieser Materialien

Die Erfindung betrifft neuartige Materialien auf Basis von beschichteten Metallkernen wie z.B. Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga oder Zinnpartikeln oder deren Legierungen zur Verwendung als aktives Anodenmaterial in elektrochemischen Zellen.

Lithium-Ionen-Batterien gehören zu den aussichtsreichsten Systemen für mobile Anwendungen. Die Einsatzgebiete reichen dabei von hochwertigen Elektronikgeräten (z.B. Mobiltelefone, Camcorder) bis hin zu Batterien für Kraftfahrzeuge mit Elektroantrieb.

Diese Batterien bestehen aus Kathode, Anode, Separator und einem nichtwässrigen Elektrolyt. Als Kathode werden typischerweise  $\text{Li}(\text{MnMe}_z)_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{CoMe}_z)\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{CoNi}_x\text{Me}_z)\text{O}_2$  oder andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen verwendet. Anoden können aus Lithium-Metall, weichen und harten Kohlenstoffen, Graphit, graphitischen Kohlenstoffen oder andere Lithium-Interkalations und Insertions-Verbindungen oder Legierungsverbindungen bestehen. Als Elektrolyt werden Lösungen mit Lithiumsalzen wie  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  oder  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  und deren Mischungen in aprotischen Lösungsmitteln verwendet.

In den aktuell kommerziell verfügbaren Lithium Ionen Batterien wird als Anode Kohlenstoff eingesetzt. Allerdings weist dieses Anodensystem einige Probleme auf. In diesem System tritt ein hoher Kapazitätsverlust während des 1. Zyklus auf, der durch einen irreversiblen Einbau von Lithium in die Kohlenstoffstruktur zustande kommt. Weiterhin ist die Zyklenstabilität der zur Verfügung stehenden Kohlenstoffe bzw. Graphite nicht zufriedenstellend. Ferner kommt der Sicherheitsaspekt hinzu, der durch kinetische Begrenzungen kritische Parameter hervorrufen kann.

Zur Reduzierung des irreversiblen Kapazitätsverlustes im 1. Ladezyklus werden neue Systeme gesucht, die z.B. die Kohlenstoffanode ersetzen. Hier werden vielfältige Anstrengungen

5 unternommen. Die Kohlenstoffmaterialien werden z.B. durch  
oxidische Materialien oder Legierungen ersetzt. Wolfenstine  
untersucht in Journal of Power Sources 75 (1998) die Eignung von  
Zinnoxid-Zinn Mischungen als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-  
Batterien. Der irreversible Li Verlust durch  $\text{Li}_2\text{O}$ -Bildung soll durch die  
bevorzugt Verwendung von  $\text{SnO}$  gegenüber  $\text{SnO}_2$  minimiert werden.  
In EP 0823741 werden mit verschiedenen Metallen dotierte Zinn-  
Mischoxide beschrieben. Auch in US 5654114 wird die Verwendung  
10 von Zinnoxiden als Anodenmaterial für sekundäre Lithium-Ionen-  
Batterien beschrieben. Alle untersuchten Systeme weisen den  
Mangel auf, daß Li zu  $\text{Li}_2\text{O}$  umgesetzt wird. Dadurch wird eine große  
Menge Li gebunden, was für die elektrochemischen Prozesse in der  
Batterie nicht mehr zur Verfügung steht.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Anodenmaterialien zur  
Verfügung zu stellen, die eine höhere Kapazität im Vergleich zum  
Kohlenstoff bieten. Außerdem soll der irreversible Verlust von Lithium  
minimiert und eine gute Zyklenstabilität erreicht werden.

20 Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch den Einsatz von  
beschichteten Metallkernen wie z.B. Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga oder  
Zinnpartikeln sowie deren Legierungen, besonders bevorzugt  
Zinnpartikel, die als Anodenmaterial in elektrochemischen Zellen  
verwendet werden.

25 Es wurde gefunden, daß definierte Metalloxidschichten auf dem  
Metall bzw. Legierungskern aufgebracht werden können.

Überraschend wurde gefunden, daß die beschichteten Metall bzw.  
Legierungspartikel, im besonderen Zinnpartikel, hervorragende  
30 elektrochemische Eigenschaften aufweisen. Der irreversible Lithium-  
Verlust über den 1. Zyklus ist deutlich geringer als bei herkömmlichen  
oxidischen Anodenmaterialien.

Die im Stand der Technik beschriebenen Verwendungen von  
Zinnoxiden für Anodenmaterialien weisen das Problem der  
35 Partikelagglomeration auf. Überraschend wurde gefunden, daß mit  
dem erfindungsgemäßen Verfahren Partikel mit definiertem

Durchmesser hergestellt werden können. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Primärpartikel im nm-Bereich und Sekundärpartikel mit einem Durchmesser unter 10 µm hergestellt werden. Diese kleinen Partikel führen zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche.

Es wurde gefunden, daß die definierte Beschichtung der Primärpartikel mit einer Oxidschicht zu einem definierten Sauerstoffgehalt führt. Hierdurch kann die Bildung von Li<sub>2</sub>O reguliert werden.

Es können ein- oder mehrfach Beschichtungen mit Metallhydroxiden oder Metalloxyhydroxiden, die dann durch Temperaturbehandlung in die Oxide überführt werden, erfolgen.

Verfahren zur Herstellung des Anodenmaterials ist dadurch gekennzeichnet, daß

- a) eine Suspension oder ein Sol des Metall- oder Legierungskerns in Urotropin hergestellt wird,
- b) die Suspension mit Kohlenwasserstoffen mit C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> emulgiert werden,
- c) die Emulsion auf die Metall- oder Legierungskerne aufgefällt werden und
- d) durch Temperung des Systems die Metallhydroxide bzw. -oxyhydroxide in das entsprechende Oxid übergeführt werden.

Es wurde gefunden, daß zur Beschichtung besonders Zinn-, Molybdän-, Cer-, Wolfram- und Antimonhydroxide oder -oxyhydroxide, die durch eine Temperaturbehandlung in die Oxide überführt werden, geeignet sind. Hierbei ist es egal, ob bei der mehrfachen Beschichtung mit dem selben Oxid oder verschiedenen Oxiden beschichtet wird.

Bei der Verwendung der beschichteten Metall- bzw. Legierungspartikel, im besonderen der Zinnpartikel, als

Anodenmaterial in elektrochemischen Zellen wurde eine verbesserte Zyklisierbarkeit durch den Aufbau definierter Metalloxidschichten festgestellt. Die erfindungsgemäßen Materialien sind bevorzugt für den Einsatz in elektrochemischen Zellen, Batterien, besonders bevorzugt in sekundären Lithium-Ionen-Batterien, geeignet.

Das erfindungsgemäße Anodenmaterial kann in sekundären Lithium-Ionen-Batterien mit gängigen Elektrolyten eingesetzt werden.

Geeignet sind z.B. Elektrolyte mit Leitsalzen ausgewählt aus der Gruppe  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  oder  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  und deren Mischungen. Die Elektrolyte können auch organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten. Ebenso können die Elektrolyte organische Alkalisalze (DE 199 10 968) als Additiv enthalten. Geeignet sind Alkaliborate der allgemeinen Formel



worin,

m und p 0, 1, 2, 3 oder 4 mit  $m+p=4$  und

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind,

gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-, Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes haben, oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

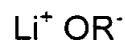
jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren

oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,

haben und

5 Hal F, Cl oder Br  
und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert  
sein kann, bedeuten. Ebenso geeignet sind Alkalialkoholate der  
10 allgemeinen Formel



sind, worin R

die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carbon-,  
15 Dicarbon- oder Sulfonsäurerestes hat, oder

die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl,  
Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder  
ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

20 die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der  
Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis  
dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, hat oder

die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe  
aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-  
25 Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder  
Hal substituiert sein kann,

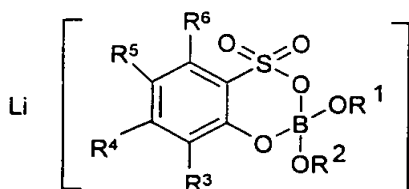
hat und

30 Hal F, Cl, oder Br,  
und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis dreifach halogeniert  
sein kann.

35 Auch Lithiumkomplexsalze der Formel





5

wobei

10

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbildung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ), Alkoxygruppen ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

15

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ), Alkoxygruppen ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

20

oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Hydroxylbenzoecarboxyl, Hydroxynaphthalincarboxyl, Hydroxylbenzoesulfonyl und Hydroxynaphthalinsulfonyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ), Alkoxygruppen ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, haben,

25

30

$\text{R}^3$ - $\text{R}^6$  können jeweils einzeln oder paarweise, gegebenenfalls durch eine Einfach oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden, folgende Bedeutung haben:

1. Alkyl ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ), Alkyloxy ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_6$ ) oder Halogen (F, Cl, Br)
2. ein aromatischer Ring aus den Gruppen

35

Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>), Alkoxygruppen (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

5 Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>), Alkoxygruppen (C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>) oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann,

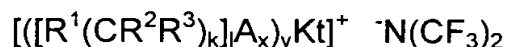
die über folgendes Verfahren (DE 199 32 317) dargestellt werden

10 a) 3-, 4-, 5-, 6-substituiertes Phenol in einem geeigneten Lösungsmittel mit Chlorsulfonsäure versetzt wird,

b) das Zwischenprodukt aus a) mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, filtriert und fraktioniert destilliert wird,

15 c) das Zwischenprodukt aus b) mit Lithiumtetramethanolat-borat(1-), in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt und daraus das Endprodukt isoliert wird, können im Elektrolyten enthalten sein.

20 Ebenso können die Elektrolyte Verbindungen der folgenden Formel (DE 199 41 566)



wobei

25 Kt= N, P, As, Sb, S, Se

A= N, P, P(O), O, S, S(O), SO<sub>2</sub>, As, As(O), Sb, Sb(O)

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>

30 gleich oder verschieden

H, Halogen, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkyl C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkenyl mit 1-18

Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, 35 substituiertes und/oder unsubstituiertes Alkynyl mit 1-18

Kohlenstoffatomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen,

substituiertes und/oder unsubstituiertes Cycloalkyl  $C_mH_{2m-1}$ , ein- oder mehrfach substituiertes und/oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes und/oder unsubstituiertes Heteroaryl,

5 A kann in verschiedenen Stellungen in  $R^1$ ,  $R^2$  und/oder  $R^3$  eingeschlossen sein,

Kt kann in cyclischen oder heterocyclischen Ring eingeschlossen sein,

10 die an Kt gebundenen Gruppen können gleich oder verschieden sein mit

n= 1-18

15 m= 3-7

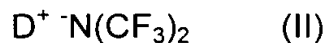
k= 0, 1-6

l= 1 oder 2 im Fall von  $x=1$  und 1 im Fall  $x=0$

20 x= 0,1

y= 1-4

bedeuten, enthalten. Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalisalz der allgemeinen Formel



30 mit  $D^+$  ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle in einem polaren organischen Lösungsmittel mit einem Salz der allgemeinen Formel



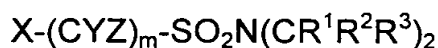
wobei

35 Kt, A,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , k, l, x und y die oben angegebene Bedeutung haben und

E F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

bedeutet, umgesetzt wird.

5 Aber auch Elektrolyte enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel (DE 199 53 638)



mit

10 X H, F, Cl, C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>, C<sub>n</sub>F<sub>2n-1</sub>, (SO<sub>2</sub>)<sub>k</sub>N(CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>

Y H, F, Cl

Z H, F, Cl

15 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> H und/oder Alkyl, Fluoralkyl, Cycloalkyl

m 0-9 und falls X=H, m≠0

n 1-9

20 k 0, falls m=0 und k=1, falls m=1-9,

hergestellt durch die Umsetzung von teil- oder perfluorierten Alkylsulfonylfluoriden mit Dimethylamin in organischen Lösungsmitteln sowie Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)

25  $M^{x+}[EZ]_{xy}^{y-}$

worin bedeuten:

30 x, y 1, 2, 3, 4, 5, 6

M<sup>x+</sup> ein Metallion

E einer Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe

35 BR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, AlR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, PR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, AsR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>, VR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>,

$R^1$  bis  $R^5$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

5 eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann,

10 eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis sechsfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

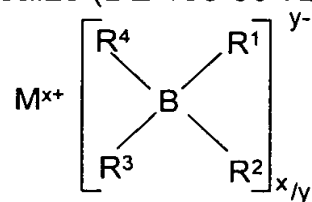
15 eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterozyklischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch Alkyl ( $C_1$  bis  $C_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

20 Z  $OR^6$ ,  $NR^6R^7$ ,  $CR^6R^7R^8$ ,  $OSO_2R^6$ ,  $N(SO_2R^6)(SO_2R^7)$ ,  $C(SO_2R^6)(SO_2R^7)(SO_2R^8)$ ,  $OCOR^6$ , wobei

$R^6$  bis  $R^8$  gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

25 eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie  $R^1$  bis  $R^5$  haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Addukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat, können verwendet werden.

30 Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel



35

worin bedeuten:

M ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

x,y 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunder Alkoxy- oder Carboxyreste (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) können enthalten sein. Hergestellt werden diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholatborat oder einem 1:1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem Borsäureester in einem aprotischen Lösungsmittel mit einer geeigneten Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2:1 oder 4:1.

Ebenso können die erfindungsgemäßen Anodenmaterialien in Systemen mit polymerbeschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln für Kathodenmaterialien (DE 19946066) eingesetzt werden. Das Verfahren zur Herstellung von mit einem oder mehreren Polymeren beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln ist dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem Lösungsmittel suspendiert werden und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Auch können die erfindungsgemäßen Anodenmaterialien in Systemen mit Kathoden eingesetzt werden, die aus Lithium-Mischoxid-Partikeln bestehen, die mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichtet sind (DE 19922522). Das Verfahren zur Herstellung von mit einem oder mehreren Metalloxiden beschichteten Lithium-Mischoxid-Partikeln ist dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, die Suspension mit einer Lösung einer hydrolysierbaren Metallverbindung und einer Hydrolyselösung versetzt und danach die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden.

Ebenso können die erfindungsgemäßen Anodenmaterialien in Systemen mit Kathoden eingesetzt werden, die aus Lithium-Mischoxid-Partikeln bestehen, die mit Alkalimetallverbindungen und Metalloxiden ein- oder mehrfach beschichtet sind. Das Verfahren zur

Herstellung dieser Materialien ist dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, eine Alkalimetallsalzverbindung suspendiert in einem organischen Lösungsmittel zugegeben wird, Metalloxide gelöst in einem organischen Lösungsmittel zugegeben werden, die Suspension mit einer Hydrolyselösung versetzt wird und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und calciniert werden.

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

Als Ausgangsverbindungen werden 1 - 2 Molare, bevorzugt 2 Molare, Zinntetrachlorid-Lösungen eingesetzt. Die Konzentration bei den Systemen mit Sb, Bi, Cd, In, Pb oder Ga kann ebenfalls im oben genannten molaren Bereich liegen, sie kann aber auch niedriger bzw. höher angesetzt werden, vorzugsweise zwischen 0,1 - 3 Molar, bevorzugt 2 Molar. Bei anderen oxidischen Beschichtungen können die entsprechenden Salzlösungen, insbesondere Chloride der Elemente Ce, Mo, W und Sb oder organische Verbindungen dieser Elemente eingesetzt werden. Die Lösung wird unter Kühlung und intensivem Rühren in Wasser gegeben. Der entstehende weiße Niederschlag im Falle des Sn-Systems wird durch Erwärmung aufgelöst. Im Falle der anderen Systeme können Niederschläge entstehen, sind aber nicht generell zu beobachten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die dem System entsprechende Harnstoffmenge zugegeben und vollständig gelöst. Die Zugabe des Harnstoffs bzw. das Lösungsverhalten ist System-abhängig. Durch Zugabe von Wasser wird die gewünschte Konzentration der Lösung eingestellt (siehe Angabe oben). Die Lösung wird auf Temperaturen zwischen 0 und 10°C, bevorzugt auf 5-7°C, gekühlt. Im Verhältnis 1:1 wird eine 3,5Molare Hexamethylentetramin-Lösung zugegeben. Das Verhältnis gilt wiederum für das Zinnsystem und kann bei den anderen Elementen entsprechend variiert werden. Es kann auch mit 10% Unter- oder Überschuß an Hexamethylentetramin gearbeitet werden. Das Gemisch wird solange gerührt, bis das Sol klar ist. Es werden als Trägermedium Zinn, Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga oder

Legierungspartikel, entsprechend der gewünschten Partikelmorphologie zwischen 0 und 70%, zugegeben.

5 Benzin (Petrolether) wird mit 0,5 bis 1,5%, bevorzugt 0,7%, handelsüblichen Emulgatoren, bevorzugt mit Span 80, versetzt. Die Lösung wird auf Temperaturen zwischen 30°C und 70°C, bevorzugt auf 50°C, erwärmt. Die oben beschriebene Lösung wird unter ständigem Rühren zugegeben. Das sich bildende Gel wird nach 3 bis 20 min, bevorzugt nach 10 min, mit einer Ammoniak-Lösung versetzt und der pH Wert derartig stabilisiert, daß keine Peptisation des Gels stattfindet. Nach dem Dekantieren der organischen Phase wird mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt mit Petrolether, gewaschen. Zum Entfernen des Emulgators und organischer Verunreinigungen wird die Lösung anschließend mit Detergenzien, vorzugsweise mit Triton, versetzt. Die Lösung wird abgesaugt und das Gel mit Wasser und Aceton gewaschen.

20 Das Gel wird getrocknet und gegebenenfalls getempert. Wird ein SnO-System gewünscht reicht eine Trocknung bis maximal 230°C, bevorzugt bei 75°C bis 110°C. Wird ein SnO<sub>2</sub>-System gewünscht erfolgt nach der Trocknung eine Temperung. Die Temperung wird bei Temperaturen zwischen 350 und 1000°C, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 55 und 750°C, ganz besonders bevorzugt bei 650°C, durchgeführt. Getempert wird zwischen 10 min und 5 Stunden, bevorzugt zwischen 90 min und 3 Stunden, ganz besonders bevorzugt 2 Stunden. Die anderen oxidischen Systeme werden in den element-spezifischen Temperaturbereichen getrocknet und auf diese Weise der Oxidationsgrad eingestellt.

30 Alternativ können die beschichteten Partikel auch über ein Fällungsverfahren hergestellt werden. Dies gilt für alle oben aufgeführten Elemente.

Im nachfolgenden Beispiel wird das Zinn-System genauer beschrieben.

35



Zinndichlorid und/oder Zinntetrachlorid werden eingewogen und in konzentrierter Salzsäure gelöst. Die Lösung wird anschließend mit Wasser versetzt.

5 Es wird entsalztes Wasser vorgelegt und auf Temperaturen zwischen 50°C und 90°C, bevorzugt auf 75°C, erwärmt. Nach Zugabe des Trägermaterials, wie z.B. Zinn, wird durch Zugabe von Salzsäure ein geeigneter pH-Wert eingestellt. Für ein SnO-System wird ein pH-Wert zwischen 9,5 und 10,5, bevorzugt von 10,0, eingestellt. Für ein  
10 SnO<sub>2</sub>-System wird ein pH-Wert zwischen 1,5 und 2,5, bevorzugt von 2,1, eingestellt. Während der Zugabe eines Fällungsreagenzes aus der Gruppe der Basen und Wasser, bevorzugt Natronlauge und Ammoniak, wird der pH-Wert durch Zugabe von *Basen*, bevorzugt Natronlauge, konstant gehalten.

15 Der Niederschlag wird abfiltriert. Die weitere Aufarbeitung mittels Trocknung und gegebenenfalls Temperung ist adäquat der Aufbereitung nach dem Sol-Gel-Verfahren.

20 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

25

30

35

## Beispiele

### Beispiel 1

5

#### **Sol-Gel Synthese**

##### **Lösung 1:**

10

In einem Vierhalskolben mit Rührer werden 250 ml Wasser vorgelegt. Unter intensivem Rühren (350 U/min) und Eiskühlung werden innerhalb von 90 min 235 ml  $\text{SnCl}_4$  zugetropft. Es bildete sich ein weißer unlöslicher Niederschlag, der sich auch nach 3 Tagen intensivem Rühren nicht auflöst. Die Lösung wird erwärmt. Bereits bei 50°C kann der einsetzende Lösevorgang beobachtet werden. Die Erwärmung erfolgt über 60 min und wird nach vollständiger Auflösung des Niederschlages und Erreichen der Siedetemperatur (122°C) beendet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 600 g Harnstoff eingetragen und vollständig aufgelöst. Der endotherme Lösevorgang führt zu einer klaren hochviskosen Lösung, die mit Wasser zu einem Liter Lösung aufgefüllt wird.

15

20

### Beispiel 2

25

##### **Lösung 2:**

30

35

Zum Herstellen der Lösung 2 werden 490 g Urotropin (Hexamethylentetramin=HMT) mit 600 ml Wasser im Becherglas auf dem Magnetrührmotor gelöst und nach erfolgtem leicht exothermen Auflösen zu einem Liter leicht grünlich-trüber Lösung aufgefüllt. 38,5 ml Lösung 1 (0,077 mol = 11,6 g  $\text{SnO}_2$ ) werden 4 min in einem 250 ml Becherglas im Eisbad vorgekühlt. Nach Zusatz von 22 ml Lösung 2 (0,077 mol) wird 3 min lang bei 50°C und 350 U/min (Rührer zweiblättrig, 4 cm) gerührt bis das Sol klar ist. Dann werden 2,9 g Zinn zugegeben und kurz verrührt. Das Gemisch ist grau gefärbt und wird direkt emulgiert.

### Beispiel 3

#### **Emulsionsbildung:**

5 Im 1 Liter Becherglas werden 2,0 g Span80 (= 0,74%) mit 400 ml Benzin versetzt und bei 350 U/min vermischt. Die Temperatur wird mittels eines Wasserbades auf 50°C eingestellt.

Das in Beispiel 2 beschriebene, frisch angesetzte Gemisch wird bei 400 U/min zugegeben und emulgiert. Nach ca. 1,5 min entsteht das Gel.

10

Nach 10 min werden 10 ml 1%-iger Ammoniak zugegeben und noch weitere 6 min bei 400 U/min emulgiert. Dabei entsteht ein moosgrünes Gel.

15

### Beispiel 4

#### **Phasentrennung und Extraktion:**

20 Die organische Benzin-Phase wird dekantiert und mit 2 x 35 ml Petrolether nachgewaschen und getrennt.

Zum Entfernen des Emulgators wird das Gel mit 30 ml Triton-Lösung (Konzentration der Tritonlösungen kann dem System angepasst werden) versetzt und 6 min im Becherglas aufgeschlämmt. Das Gemisch wird über eine Nutsche abgesaugt und mit 200 ml Wasser nachgewaschen. Danach wird mit Aceton überschichtet und exakt 15 min abgesaugt.

25

### Beispiel 5

30

#### **Trocknung und Temperung:**

Es wird einen Tag an der Luft und einen Tag im Trockenschrank bei 60°C getrocknet.

35

Aussehen vor dem Tempern:

grün: Kugeln mit dunklen Partikeln (Schokomuffin) ~40 µm

grau: Kugeln mit mehr dunklen Partikeln

- 5      Temperung: Programm: 20°C → 180 min → 650°C/120 min → 20°C  
Aussehen: fast unverändert

REM Untersuchungen zeigen sphärische Partikel mit kleinen Rissen.

10

### Beispiel 6

#### **Fällungsreaktion**

- 15      In einem 500 ml Rundkolben werden Zinndichlorid und  
Zinntetrachlorid eingewogen und in konzentrierter Salzsäure  
aufgelöst. Langsam wird die Lösung mit H<sub>2</sub>O versetzt. Vor dem  
Reaktionsbeginn wird die Dosierpumpe mit Fällungslösung gespült.

- 20      In einem Reaktionsgefäß werden 2 l entsalztes Wasser vorgelegt und  
auf 75°C erhitzt. Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur wird  
das Trägermaterial Zinn eingetragen. Durch tropfenweise Zugabe  
von 10%-iger Salzsäure wird der pH-Wert 2,1 eingestellt. Die  
Fällungslösung (Zinnlösung) wird mit einer Dosiergeschwindigkeit  
von 1-2 ml/min am Gefäßboden zudosiert, der pH-Wert wird durch  
25      Zugabe von 32%-iger Natronlauge konstant gehalten. Die  
Natronlauge wird hierbei über dem Flüssigkeitsspiegel zudosiert. Es  
bildet sich ein gelblich weißer Niederschlag.

Die Aufbereitung des Niederschlages erfolgt entsprechend Beispiel 5.

30

35

Beispiel 7**Kapazität**

Bei den Referenzmessungen wurde Kaufware SnO<sub>2</sub> eingesetzt.

		Entladen [mAh/g]	Laden [mAh/g]	irreversible Kapazität [%]
Referenz 1	Zelle 1	652	409	37,3
	Zelle 2	595	325	45,4
Referenz 2	Zelle 1	481	314	34,7
	Zelle 2	516	395	23,5
sphärisches Sn-SnO <sub>2</sub>	Zelle 1	612	538	13,4
	Zelle 2	590	543	7,85

Die meßbare Kapazität des sphärischen Sn-SnO<sub>2</sub>-Systems ist mit dem der Kaufware vergleichbar. Die irreversible Kapazität des sphärischen Sn-SnO<sub>2</sub>-Systems ist jedoch deutlich niedriger.

### Patentansprüche

5

1. Anodenmaterial, bestehend aus beschichteten Metallkernen, ausgewählt aus der Gruppe Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga und Zinn oder deren Legierungen.

10

2. Anodenmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der beschichtete Metallkern Zinn ist.

15

3. Anodenmaterial gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungen ausgewählt sind aus der Gruppe der Metallhydroxide oder Metalloxyhydroxide, die in die Oxide überführt worden sind.

20

4. Anodenmaterial gemäß der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungen ausgewählt aus der Gruppe der Zinn-, Molybdän-, Cer-, Wolfram- oder Antimonhydroxide oder -oxyhydroxide, die in die Oxide überführt worden sind.

25

5. Anodenmaterial gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metall- bzw. Legierungspartikel ein- oder mehrfach beschichtet werden.

30

6. Verfahren zur Herstellung des Anodenmaterials gemäß der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß

a) eine Suspension oder ein Sol des Metall- oder Legierungskerns in Urotropin hergestellt wird,

b) die Suspension mit Kohlenwasserstoffen mit  $C_5$ - $C_{12}$  emulgiert werden,

35

c) die Emulsion auf die Metall- oder Legierungskerne aufgefällt werden und

d) durch Temperung des Systems die Metallhydroxide bzw. –oxyhydroxide in das entsprechende Oxid übergeführt werden.

- 5
6. Elektrochemische Zelle bestehend aus Kathode, Anode, Separator und Elektrolyt, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode Anodenmaterial gemäß der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
- 10
7. Verwendung von Anodenmaterial mit definierten Metalloxidschichten gemäß der Ansprüche 1-5 in elektrochemischen Zellen zur Verbesserung der Zyklisierbarkeit der Anode.
- 15
8. Verwendung von Anodenmaterial gemäß der Ansprüche 1 bis 5 in elektrochemischen Zellen, Batterien und sekundären Lithiumbatterien.

20

25

30

35

## Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft neuartige Materialien auf Basis von beschichteten Metallpartikeln zur Verwendung als aktives Anodenmaterial in elektrochemischen Zellen.

10



15

20



25

30

35